

电子废弃物显像管玻璃中 Pb 渗出的研究

侯宗元¹, 朱汝南², 陆柱¹, 郑金标²

(1.华东理工大学资源与环境工程学院; 2.华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 文章对显像管玻璃中 Pb 渗出机理分析并通过实验证明, 用水、盐、酸和碱溶液处理显像管玻璃后, 都会有铅渗出。因此如果将显像管玻璃随意丢弃, 会有大量的铅渗出并进入环境, 对环境产生极大危害。所以必须加大宣传力度, 使人们都认识到丢弃显像管的危害性。并尽快的回收、处理废旧显像管。

关键词: 显像管; 锥玻璃; 铅; 渗出

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1003- 6504(2008)01- 0039- 03

Exudation of Pb in Glass Tube

HOU Zong-yuan¹, ZHU Ru-nan², LU Zhu¹, ZHENG Jin-biao²

(1.School of Resource and Environmental Engineering;

2.School of Materials Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstracts: With the development of information industries, electric waste pollution is becoming more and more serious. The glass tubes in discarded computers and TVs contain much lead which is no less than that contained in lead- acid accumulator, however there is little study on exudation of Pb in cone- glass. Results showed that if glass tubes were discarded without any treatment, the lead contained would seep out into the environment and did great harm to environmental conditions. As a result it is urgent to recycle and reuse waste tubes.

Key words: glass tube; cone- glass; lead; exudation

随着信息产业的飞速发展和电子设备的广泛应用, 电子废弃物污染及其回收处理和利用的任务不可避免地摆在了我们面前。总的来说电子废弃物具有组分复杂、数量多、危害大、潜在价值高、处理困难等特点。

电子废弃物中的一个主要部分是废旧电视机和电脑。显像管 CRT 是电视机和电脑的核心部件, 它的重量占整机总重量的 55%~65%。显像管玻璃, 是构成显像管的主体部件。显像管玻璃分为屏玻璃、锥玻璃、管径玻璃和封接玻璃, 含铅量分别为 0、20%~25%、33%左右和 70%~80%。

我国每年都有大批废旧电脑、电视机被丢弃, 而且数量和重量都在增加。据统计, 1998 年我国生产电视机显像管和电脑显像管共计 4100 万只, 平均每只重量 18.5kg。到 2005 年我国显像管产量达到 6600 万只, 平均每只重量增长到 23.5kg。我国电子废弃物另一个不可忽视的来源就是进口的“洋垃圾”。全世界数量惊人的电子垃圾中有 80%出口至亚洲, 其中有相当数量进入中国。

废旧电子废弃物中大都含铅, 尤其是显像管的锥

玻璃中铅含量很高。铅是一种毒性很大的重金属, 会对动植物以及人体健康带来不良影响。铅抑制种子萌发和作物根的生长发育, 使农作物减产等。铅一旦进入动物和人的体内后排泄速度极慢, 可引起慢性中毒, 还会造成儿童智力低下^[1-2]。

目前每年进入环境的铅数量巨大, 据报道 1993~2003 年全世界废弃电脑达 5 亿台, 含有约 71.8 万 t 铅^[3]。国家统计局统计数字显示: 2003 年起, 中国每年至少有 500 万台电视机、500 万台^[4]电脑要报废, 并且预计在未来 5 年内每年的废弃量都将以 25%~30%的速度增长。我国正面临越来越严重的环保压力。每年由于显像管报废产生的铅总量不亚于报废的铅蓄电池中的铅总量。但是玻璃进入环境后其中铅的溶出情况, 国内外尚没有相关研究, 目前对于铅回收处理的研究主要集中对铅蓄电池。因此研究显像管中铅的渗出情况很有必要。

1 分析测试标准及方法

本课题参考 ASTM 的标准^[5]研究显像管玻璃的耐侵蚀性, 用地表水环境质量和饮用水标准进行

收稿日期: 2007- 01- 20; 修回 2007- 04- 04

作者简介: 侯宗元 (1983-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电子废弃物的处理(电子信箱) zyhou2004@yahoo.com.cn。

衡量。

表 1 地表水环境质量标准					
Table 1 Surface water environmental quality standards					
	类	类	类	类	类
铅含量(mg/L)	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1

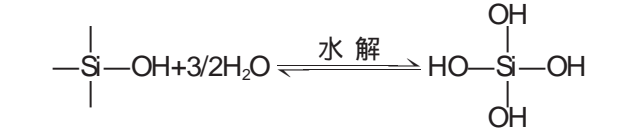
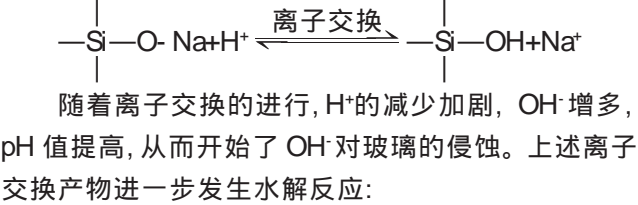
我国的饮用水卫生标准中铅属于毒理学指标,限值为 0.01mg/L。

考虑到铅浓度的范围,本课题中采用了石墨炉原子吸收分光光度法。石墨炉原子吸收分光光度仪为德国耶拿分析仪器股份公司生产,型号为 ZEE nit 600。

2 显像管锥玻璃中 Pb 的渗出

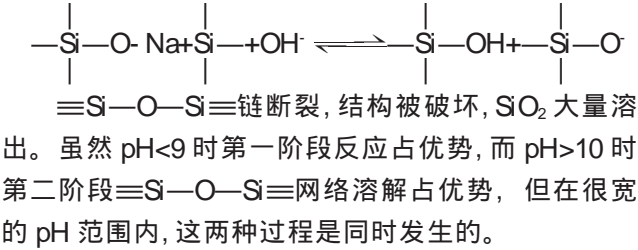
2.1 玻璃的侵蚀机理

溶液对玻璃的侵蚀有三种^[6]。
(1) 水解。水对硅酸盐玻璃的侵蚀通常分为两个阶段。第一个阶段起源于 H⁺与玻璃中硅氧网络外附加碱金属或碱土金属阳离子的离子交换。



随着水解反应的进行, 玻璃受到侵蚀。但是在表面层反应产生足够多的 Si(OH)₄·nH₂O, 形成硅酸凝胶薄膜, 阻止侵蚀继续进行。因此, 在 pH 值较低的酸性溶液中玻璃侵蚀较少。

随着反应的进行, 溶液的 pH 值发生了变化, 当 pH10 时, 或者直接接触碱性溶液, 玻璃中起骨架网络作用的 Si—O—Si 链将会被 OH⁻所分离而断裂, 即为反应的第二阶段。发生如下反应:



(2) 酸侵蚀。由于富硅层的存在, 使得除 HF 之外的其它酸对玻璃的侵蚀很小。HF 极易破坏 Si—O—Si 键而侵蚀玻璃。

(3) 碱侵蚀。一般来讲, 硅酸盐玻璃很容易被碱侵蚀而发生反应, 反应式如上所示。

2.2 实验设计

一般来说, 硅酸盐玻璃 SiO₂ 含量足够高时, 是耐

酸蚀的。实验材料为显像管的锥玻璃, 含有 Al、Na、K、Pb、Ca、Mg、Sb、Fe、Ba、Sr、Zn 等元素的氧化物, 随着碱含量的增加, 玻璃对酸性、碱性和中性介质的耐蚀性下降, 见图 1。

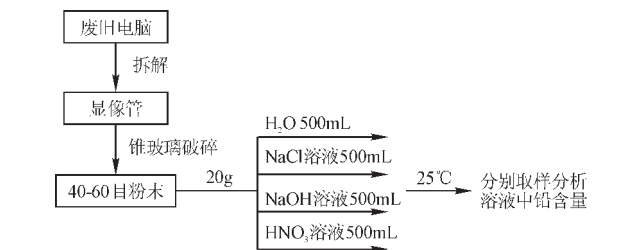


图1 显像管锥玻璃铅渗出实验设计流程
Fig.1 Experimental flow of lead exudation

参照 ASTM 的标准, 将玻璃粉碎至 0.42~0.25mm, 之后将 10g 磨碎的样品放入 250mL 溶液中。为了减少连续采样的误差, 将试样母体放大一倍, 在实验中取 20g 玻璃粉末放入 500mL 溶液中 (见表 2)。

表 2 样品处理
Table 2 Sample treatment

溶剂	H ₂ O	NaCl	NaOH	HNO ₃
处理前 pH 值	5.28	5.69	7.94	4.06
玻璃投加量 g	20.005	20.005	20.004	20.000

与侵蚀有关的环境因素主要有温度、湿度和 pH 值等。本实验中用不同溶液溶解玻璃, 暂不考虑湿度影响, 而且在实验中保持恒温, 因此重点考虑 pH 的影响。天然水体的 pH 在 6~9, 考虑到江西酸性红壤的 pH 达到了 4.5~5.5, 选取 pH=4, pH=7 和 pH=8 进行研究。铅与大部分酸根结合会产生沉淀, 为了减少酸的影响, 实验选取 HNO₃ 溶液调节 pH 值。因此实验中四种溶液分别为去离子水、NaCl 溶液 (取生理盐水质量分数 0.9%)、NaOH 溶液 (pH=8) 和 HNO₃ 溶液 (pH=4)。

2.3 实验结果

显像管玻璃中铅渗出浓度与时间关系见表 3 和图 2。

表 3 显像管玻璃中铅渗出浓度与时间的关系
Table 3 Relationship of lead concentration and time (μg/L)

时间(d)	H ₂ O	NaCl	NaOH	HNO ₃
0	0	0	0	0
10	120	124	30.2	37.9
20	52.7	144	36.2	21.3
30	95.6	76.0	33.8	95.5
40	31.3	33.9	15.2	28.0
50	79.0	94.8	47.7	43.6
60	202	105	88.7	58.2
平均浓度 \bar{X}	82.94	82.53	35.97	40.64

2.4 结果讨论

(1) 四种溶液对显像管玻璃都有侵蚀性, 处理后的溶液中铅离子的浓度均大于饮用水标准 0.01mg/L, 20.8%超过地表水 V 类水质的标准, 100%超过地表水

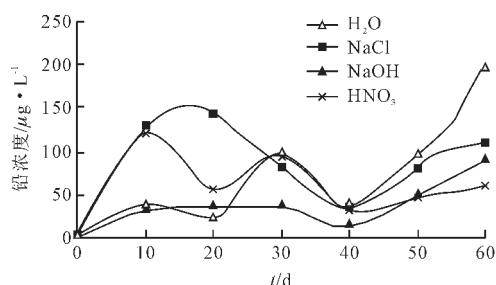


图2 显像管玻璃中渗出的铅浓度随时间的变化曲线

Fig.2 Lead concentration's curve with time

I 类水质标准。所以如果不加处理而将显像管玻璃随意丢弃将严重污染水源及土壤。

(2) 铅浓度最高值出现在被水侵蚀 60d 时, 为 202 μg/L, 超标 20 倍。此时铅浓度仍然在升高, 实验已经持续了两个月, 因此没有再继续延长时间。

(3) 从平均值来看, 显像管玻璃中铅渗出的浓度依次是水溶液>盐溶液>酸溶液>碱溶液。碱对硅酸盐玻璃的侵蚀性比较大, 但是在碱性条件下 Pb^{2+} 会生成 $Pb(OH)_2$ 沉淀, 所以用碱处理过的溶液中铅离子的浓度并不高。

(4) 四种溶液都呈现一定的波动性。Pb 为重金属, 而且实验过程保持密封, 因此铅浓度降低不可能是挥发造成的, 而主要是沉淀作用。

在 NaOH 溶液中, 一方面 OH^- 对玻璃的侵蚀促使 Pb^{2+} 离子溶出, 浓度升高; 另一方面, 玻璃的网络骨架被破坏, 硅溶解到溶液中, OH^- 和 SiO_3^{2-} 与溶出的 Pb^{2+} 离子可以产生 $PbSiO_3$ 、 $Pb(OH)_2$, 而在有水的环境下 $PbSiO_3$ 又会生成 $Pb(OH)_2$, 形成沉淀使溶液中 Pb^{2+} 离子的浓度降低。

其它三组对显像管玻璃的侵蚀都开始于水解, 对于 Pb^{2+} 而言, 除了玻璃侵蚀和产生 $PbSiO_3$ 、 $Pb(OH)_2$ 沉淀之外, 酸性环境还会将已经沉淀的铅再度溶解, 因此 Pb^{2+} 状态的转换更加复杂。

总的来说溶液对显像管玻璃中的 Pb^{2+} 有两个作用: 一是侵蚀玻璃使其中的铅溶解到溶液中, 使 Pb^{2+} 浓度升高; 另一个是溶液中的离子和玻璃中渗出的其它离子与 Pb^{2+} 形成沉淀, 使溶液中 Pb^{2+} 浓度降低。因此在溶解和沉淀的共同作用下 Pb^{2+} 离子的浓度呈现波动性。

本次实验中未能检测沉淀的组成, 因此只参考玻璃侵蚀机理进行了分析, 关于 Pb^{2+} 浓度的波动性的原因还有待进一步研究。

经过两个月的实验, 最终四组样品都趋于中性。玻璃水解过程中会消耗 H^+ , 使 pH 值升高, 溶液趋于中性。碱对玻璃的侵蚀是通过 OH^- 离子破坏硅氧骨架 ($Si-O-Si$ 键) 消耗大量 OH^- , 而且硅氧骨架破坏后硅溶解在溶液中, SiO_2 的水溶液显酸性, 使 pH 降低最

终使溶液趋于中性。

3 结论

(1) 实验中用水、盐、酸和碱溶液侵蚀显像管玻璃, 溶液中的铅含量明显升高, 从铅浓度的平均值来看, 水溶液>盐溶液>酸溶液>碱溶液。

(2) 溶液中最高铅浓度的超出饮用水标准 20 倍。天然水体和土壤中的大量其它物质会使铅的溶出情况更趋复杂。

(3) 显像管玻璃中的铅一旦进入水体和土壤, 危害非常大, 必须加大宣传力度, 使人们都认识到丢弃显像管的危害性。并尽快的回收、处理废旧显像管。

[参考文献]

- [1] 周敏. 环境铅污染与铅毒危害[J]. 中国煤炭工业医学杂志, 2005, 8(3): 207-209.
Zhou Min. Lead pollution in environment and hazardous of lead poisoning[J]. Chinese Journal of Coal Industry Medicine, 2005, 8(3): 207-209 (in Chinese)
- [2] Palacios H, Iribarren I, Olalla M J, et al. Lead poisoning of horses in the vicinity of a battery recycling plant[J]. The Science of The Total Environment, 2002, (290): 81-89.
- [3] 滕吉艳, 林逢春. 典型电子废弃物回收再利用体系对社会环境影响[J]. 环境卫生工程, 2006, 14(5): 49-54.
Teng Ji-yan, Lin Feng-chun. Analysis of characters and the social and environmental impacts of typical E-waste recycling systems [J]. Environment Sanitation Engineering, 2006, 14(5): 49-54 (in Chinese)
- [4] 陈苏, 付娟, 陈朝猛. 电子废弃物处理现状与管理研究[J]. 南华大学学报(理工版), 2003, 17(1): 81-85.
Chen Su, Fu Juan, Chen Cao-meng. A study on current treatment and management of E-waste[J]. Nanhua University Journal Science & Engineering Edition, 17(1): 81-85 (in Chinese)
- [5] Astm Committee. ASTM Standards on Glass and Glass Products[M]. Baltimore, Md., U. S. A.: American Society for Testing and Materials, 1963.
- [6] 翁永基. 材料腐蚀通论——腐蚀科学与工程基础 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2004: 89-99.
Weng yong -ji. Material Erosion——Erosion Science and engineering base[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 89-99 (in Chinese)
- [7] Farmer A A, Farmer A W. Concentrations of cadmium, lead and zinc in livestock feed and organs around a metal production center in eastern Kazakhstan[J]. The Science of the Total Environment, 2000, (257): 53-60.
- [8] 周全法, 尚通明. 废电脑及配件与材料的回收利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 22-55.
Zhou Quan-fa, Shang Tong-ming. Recovery and reuse of waste computer and their parts[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 22-55 (in Chinese)